3

TATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-352113

(43) Date of publication of application: 21.12.2001

(51)Int.CI.

H01L 43/08 G11B 5/39 H01F 10/18 H01F 10/28

(21)Application number: 2000-177183

(71) Applicant: JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY

CORP

(22)Date of filing:

08.06.2000

(72)inventor: KAWAI TOMOJI

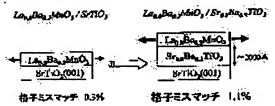
TANAKA HIDEKAZU KAMIYOSHI TERUO

(54) (La, Ba)MnO3 BASED ROOM TEMPERATURE EXTRAORDINARY MAGNETO-RESISTANCE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form material which has extraordinary magneto—resistance effect at a room temperature by making perovskite type oxide a thin film and controlling magnetism.

SOLUTION: This room temperature extraordinary magnetoresistance effect material is constituted of a manganese oxide thin film which is formed on a substrate by using epitaxial growth and has a perovskite type structure shown by a general formula (La1-xBax)MnO3 (where $0.02 \le x \le 0.25$). The thin film is adjusted thick enough to be affected by tensile strain and not subjected to heat treatment while film formation is performed. The peak of magneto-resistance ratio exists at a temperature equal to or higher than 0° C. The peak value is at least 40% under an applied magnetic field of 0.8 T. The substrate is composed of material having a lattice constant greater than that in the state of equilibrium of bulk material of manganese oxide having perovskite type structure shown by (La1-xBax)MnO3 (where $0.02 \le x \le 0.25$) such as SrTiO3 single crystal and Sr1-yBayTiO3 (where $0 \le y \le 1.0$)



single crystal. In the case that the substrate is composed of SrTiO3, thickness of the thin film is at most 1100 & angst; In the case that the substrate is composed of Sr1-yBayTiO3, thickness of the thin film is at most 1500 & angst;

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-352113 (P2001-352113A)

(43)公開日 平成13年12月21日(2001.12.21)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ		テーマコード(参考)	
H01L	43/08		H01L	43/08	Z	5 D 0 3 4
G11B	5/39		G11B	5/39		5 E O 4 9
H01F	10/18		H01F	10/18		
	10/28			10/28		

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁)

(21)出顧番号 特願2000-177183(P2000-177183)

(22)出願日 平成12年6月8日(2000.6.8)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年12月9日 大 阪大学COE国際シンポジウム委員会発行の「2nd COE Symposium on Atomic S cale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials」に発表 (71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 川合 知二

大阪府箕面市小野原東5-26-15-615

(72)発明者 田中 秀和

大阪府箕面市今宮4-4-21 コーポラス

槌屋103号

(72)発明者 神吉 輝夫

大阪府豊中市蛍池中町1-4-10 蛍池ハ

イツ101

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

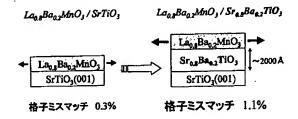
最終頁に続く

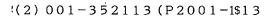
(54) 【発明の名称】 (La, Ba) MnO3系室温超巨大磁気抵抗材料

(57)【要約】

【課題】 ペロブスカイト型酸化物を薄膜化することで 磁性を制御し、室温での巨大磁気抵抗効果を有する材料 の創成を目的とする。

【構成】基板上にエピタキシー成長により成膜した一般 式 (La_{1-x} Ba_x) MnO₃ (ただし、0.02≦x ≤0.25)で表されるペロブスカイト型構造をもつマ ンガン酸化物薄膜からなり、該薄膜は引っ張り歪みを受 ける膜厚に調整されており、成膜したまま熱処理せず に、磁気抵抗比のピークが0℃以上にあり、そのピーク 値が0.8Tの印加磁場において40%以上であること を特徴とする室温超巨大磁気抵抗材料。基板は、SrT iO₃ 単結晶、Sr_{1-y}Ba_yTiO₃(ただし、O<y ≤1.0) 単結晶などの (La_{1-x} Ba_x) MnO₃ (ただし、0.02≤x≤0.25)で表されるペロブ スカイト型構造をもつマンガン酸化物のバルク材料の平 衡状態の格子定数より大きい格子定数を有する材料から なる。基板がSrTiO3の場合は、薄膜の膜厚は11 00Å以下、Sr_{1-y}Ba_yTiO₃の場合は1500Å 以下とする。





【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にエピタキシー成長により成膜した一般式($La_{1-x}Ba_x$) MnO_3 (ただし、0.02 $\leq x \leq 0.25$)で表されるペロブスカイト型構造をもつマンガン酸化物薄膜からなり、該薄膜は引っ張り歪みを受ける膜厚に調整されており、磁気抵抗比のピークが0 C以上にあり、そのピーク値が0.8 Tの印加磁場において 40%以上であることを特徴とする室温超巨大磁気抵抗材料。

【請求項2】 基板は、(La_1 , Ba_x) MnO_3 (ただし、 $0.02 \le x \le 0.25$)で表されるペロブスカイト型構造をもつマンガン酸化物のバルク材料の平衡状態の格子定数より大きい格子定数を有する材料からなることを特徴とする請求項1記載の室温超巨大磁気抵抗材料。

【請求項3】 基板が、 $SrTiO_3$ 単結晶であり、薄膜の膜厚が1100 Å以下であることを特徴とする請求項1 または2記載の室温超巨大磁気抵抗材料。

【請求項4】 基板が、 $Sr_{1-y}Ba_yTiO_3$ (ただし、 $0 < y \le 1.0$)単結晶であり、薄膜の膜厚が1500 Å以下であることを特徴とする請求項1 または2記載の室温超巨大磁気抵抗材料。

【請求項5】 薄膜は、成膜したまま熱処理されていないものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の室温超巨大磁気抵抗材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気ヘッド用磁性 材料などに有用な(La, Ba)MnO₃ 系室温超巨大 磁気抵抗材料に関する。

[0002]

【従来の技術】磁場により電気抵抗が大きく変化する磁気抵抗材料は、磁気センサ、ハードディスクの磁気ヘッドなどに使用される重要な材料である。近年、ペロブスカイト型酸化物において超巨大磁気抵抗材料が開発されている。磁気抵抗材料として非常に興味が注がれているペロブスカイト型Mn酸化物は、超巨大磁気抵抗効果を発現する物質である。

【0003】従来、焼結法により製造した(La, Ca) MnO_3 、(La, Sr) MnO_3 の酸化物系磁気抵抗材料などが注目されているが、磁気転移温度(キュリー温度)は、室温と比較しても低い。これらに対して、(La, Ba) MnO_3 は、少数キャリアで高いMI転移温度を持ち、室温で大きな磁気抵抗効果(53%、295K、H=5.0T)を持つ材料であることが報告されている(R.vonHelmoltetallare

することにより、Mn-1オンー酸素イオン-Mnイオン間の結合角は、180度に近づき、電子トランスファー(t)が大きくなり、(La, Ba) MnO_3 は、転移温度が上昇する。

【0004】また、特開平9-260139号公報には、LaとMnと酸素を主たる元素としたペロブスカイト型構造La_{1-x} A_x MnO_z (A:K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Pbの元素のうち少なくとも1種の元素、 $0.05 \le x < 0.5$ 、 $2.7 \le z \le 3.15$)をもつ酸化物で、Mnと(La+A)の組成比がMn/(La+A) <1、すなわち、Mnを欠損させた組成物を蒸着法で薄膜とし、これを熱処理して結晶性を改善した磁気抵抗効果型素子が開示されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】現在、磁気ヘッドとして用いられているMn-Znスピネルフェライトの室温付近における磁気抵抗効果は数%であり、次世代の磁気抵抗材料として期待されるCo-Cu多層膜の磁気抵抗効果は10%程度である。記録情報の大容量化、高密度化への要求に伴い次次世代の磁気抵抗材料としては、室温付近における数十%の磁気抵抗効果を持つ巨大磁気抵抗材料が望まれているが、従来のペロブスカイト型酸化物において巨大磁気抵抗効果を得るには、低温、高磁場が必要であり、このことがペロブスカイト型酸化物の実用化を阻む大きな要因となっていた。

【0006】上記の特開平9-260139号公報には、Mnを欠損した(La_{0.66}Ba_{0.33})<math>Mn_{0.8}O₃が記載されているが、Mnを欠損した材料は、磁気抵抗効果は大きくなるが、その発現温度は室温に比較して大きく低下する。

【0007】本発明は、ペロブスカイト型酸化物を薄膜化することで磁性を制御し、室温での巨大磁気抵抗効果を有する材料の創成を目的とする。

[8000]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ペロブスカイト構造を持つ(La, Ba)MnO3 薄膜を、例えば、SrTiO3 単結晶基板にエピタキシー成長により成膜することにより、薄膜の高い結晶性および基板の格子定数と薄膜の格子定数との格子不整合によって生じる引っ張り歪み効果により○℃以上に磁気抵抗比のピーク値がある巨大磁気抵抗材料を得ることに成功した。このように、薄膜化による磁気抵抗効果の向上は、Ca, Sr系にはない特異な現象である。

【0009】すなわち、本発明は、基板上にエピタキシー成長により成膜した一般式(La_{1-x} Ba_x) MnO_3 (ただし、 $0.02 \le x \le 0.25$)で表されるペロブスカイト型構造をもつマンガン酸化物薄膜からなり、該薄膜は引っ張り歪みを受ける膜厚に調整されており、磁気抵抗比のピークが0C以上にあり、そのピーク値が0.8Tの印加磁場において40%以上であることを特



!(3) 001-352113 (P2001-4升隠

徴とする室温超巨大磁気抵抗材料である。なお、磁気抵抗比は、 $MR = [R(0) - R(H)] / R(H) \times (100%) (R(0): 印加磁場ゼロの電気抵抗率、R(H): 印加磁場Hの電気抵抗率)と定義される。 <math>[0010]$ 薄膜に引っ張り歪みを与えるには、基板は、 $[La_{1-x}]$ Bax $[La_{1-x}]$ MnO3 (ただし、 $[La_{1-x}]$ Cがし、 $[La_{1-x}]$ Bax $[La_{1-x}]$ Cがし、 $[La_{1-x}]$ Cが表されるペロブスカイト型構造をもつマンガン酸化物のバルク材料の平衡状態の格子定数より大きい格子定数を有する材料を用いる。

【0011】基板を $SrTiO_3$ 単結晶とする場合は、 薄膜の膜厚は1100 Å以下が好ましい。また、基板を $Sr_{1-y}Ba_yTiO_3$ (ただし、 $0 < y \le 1.0$)単結 晶とする場合は、薄膜の膜厚は1500 Å以下が好ましい。 薄膜の好ましい膜厚は、格子不整合の程度に応じて 一定の範囲が選択される。

【0012】薄膜は、成膜したまま熱処理されていない 状態で高い結晶性と磁気抵抗比のピークが0℃以上にあ り、そのピーク値が0.8Tの印加磁場において40% 以上であるという特性を示す。

【0013】一般式(La_{1-x} Ba_x) MnO_3 で表される組成物のxの値が0.02未満であるとキャリア濃度が不足し、良好な電気伝導が得られず磁気抵抗体にならない。また、xの値が0.25を超えると(La_{1-x} Ba_x) MnO_3 の格子定数が、代表的な基板の $SrTiO_3$ の格子定数より大きくなり、薄膜に引っ張り歪みを生じさせることができなくなる。この薄膜組成において、Mn欠損、酸素欠損があってもよいが、Mn欠損、酸素欠損があってもよいが、Mn欠損、酸素欠損は、巨大磁気抵抗を発現する温度を下げる要因であり、室温での巨大磁気抵抗材料としてはこれらの欠損はない方が望ましい。

【0014】本発明者らは、(La, Ba) MnO3 薄膜結晶においては、磁気抵抗効果の膜厚依存性が大きく、格子不整合の程度に応じて、200~30nm程度の薄い特定の膜厚範囲で、非常に大きい磁気抵抗比が得られることを見いだした。注目すべきことは、これまでの概念では、一般にペロブスカイト型酸化物薄膜は、薄くすると磁気抵抗比がピークを示す温度は下がるものであったが、(La, Ba) MnO3 薄膜結晶においては、基板材料の格子定数がバルクの(La, Ba) MnO3 の格子定数より大きい場合、一定の膜厚までは、膜厚が薄いほど磁気抵抗比が最大を示す温度が向上することが分かった。

【0015】本発明の磁気抵抗材料は、バルクの(La, Ba) MnO_3 の格子定数より少し大きい格子定数を有する $SrTiO_3$ 、 $Sr_{1-y}Ba_yTiO_3$ (ただし、 $0 < y \le 1.0$)、MgOなどの単結晶基板上に(La, Ba) MnO_3 の薄膜を成膜し、格子定数の不整合(ミスマッチ)による引っ張り歪みを利用するものである。よって、格子定数が小さい単結晶、例えば、LaAlO $_3$ やSiなどは基板として適さない。

【0016】図1に示すように、例えば、成膜する(L $a_{0.8}$ B $a_{0.2}$)M n O $_3$ の格子定数(3.894 Å)は、基板のSrTiO $_3$ の格子定数(3.905 Å)と比べて小さい(0.3%)ために、SrTiO $_3$ 基板上に成膜した($La_{0.8}$ B $a_{0.2}$)M n O $_3$ は、($La_{0.8}$ B $a_{0.2}$)M n O $_3$ 薄膜では、格子歪みにより面内方向に引っ張り歪みを受ける。 基板をSrTiO $_3$ 上に積層した約2000 ÅのSr $_{0.8}$ B $a_{0.2}$ TiO $_3$ (格子定数;3.933 Å)とした場合は、格子不整合は 1.1%と大きくなる。格子不整合が大きいほど、また、薄膜が薄いほど格子歪みは大きくなる。その結果、結晶場分裂の大きさが変化し、面内方向の伝導を担う d $_{12-y2}$ 軌道が安定化したおかげでキャリアホッピングが容易になり、二重交換相互作用の理論により強磁性相が安定化されると考えられる。

【0017】図2に、基板を $SrTiO_3$ (STO)とした場合と $Sr_{0.8}$ $Ba_{0.2}$ TiO_3 (S BTO)とした場合の格子不整合による($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$) MnO_3 (LBMO)の膜厚(\mathring{A})とキュリー温度(Tc; K)の関係を示す。格子不整合が大きいほどキュリー温度が高くなる。

【0018】このように、本発明は、基板と薄膜の間の 歪みを上手く利用することによって室温超巨大磁気抵抗 を実現したものであり、Mnを欠損させることなく、室 温(25℃)において45~50%という従来の酸化物 磁気抵抗材料に比して非常に大きい磁気抵抗比(MR 比)達成した。

【0019】本発明の磁気抵抗材料の薄膜の結晶性は非常に高いので、薄膜の結晶性向上のための熱処理は必要ではない。ただし、成膜において多量の酸素欠損が生じた場合は、900℃、酸素雰囲気で10~15時間のアニール処理を行うことによって酸素欠損および結晶性を向上させてもよい。

【0020】本発明の酸化物磁気抵抗材料の薄膜の形成 方法は、エピタキシー成長ならレーザーアブレージョ ン、CVD法など何でもよい。レーザーアブレージョン 法を用いる場合の成膜条件は、基板温度650~735 0℃、1.10×10⁻¹~5.0×10⁻¹PaのO₂ ガス圧雰囲気が好ましい。

【0021】図3は、従来報告されている磁気抵抗効果を示す他の酸化物群と本発明の一例である $SrTiO_3$ 基板上に1000人の厚みに成膜した($La_{0.8}$ Ba $_{0.2}$) MnO_3 の薄膜の0.8 Tの磁場における磁気抵抗比(~8000 ガウス)をそれぞれ比較した図である。本発明の実施例の1000人の薄膜の磁気抵抗比は、他の酸化物群(La, Pb) MnO_3 、Sr (M0, Fe) O_3 等)の室温付近の値と比べて非常に大きく、本発明の磁気抵抗材料は、磁気抵抗特性の室温におけるこれまでの最高値を実現したものである。【0022】



!(4)001-352113(P2001-9筍隠

【実施例】実施例1

本発明の磁気抵抗材料をレーザMBE法によって製造する例を以下に示す。($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$) MnO_3 ターゲットを作製するに当たり、 La_2 O_3 、 Mn_2 O_3 、 BaOパウダーを適量な混合比にとり、混ぜあわせ、900 \mathbb{C} 、40時間の仮焼結を行った後、1300 \mathbb{C} 、24時間の本焼結を行った。

【0023】レーザMBE法を用いて、ArFエキシマレーザ(λ =193nm)をターゲットに照射し、基板の温度を700℃、酸素ガス圧1.0×10⁻¹Paの条件で、SrTiO₃(001)単結晶基板上に(La_{0.8} Ba_{0.2})MnO₃ エピタキシャル薄膜を作製した。膜厚は、それぞれ650Å,1000Å,1300Åとし、比較のために400Å,3900Åの厚みの薄膜も作製した。

【0024】図4は、得られた薄膜の反射高速電子線回 折(RHEED)パターンを示す。明確なストリークパ ターンから、薄膜は、非常によい結晶性と平坦な表面を 伴う単結晶に近い高品質エピタキシャル薄膜であること が分かる。

【0025】磁化の温度依存性は、SQUIDにより測定した。また、抵抗率、磁気抵抗比は、四端子法により行った。図5に、外部磁場100 がウスを印加したときの磁化の温度依存性を示す。($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$)Mn O_3 多結晶体、1300 Åの薄膜、650 Åの薄膜のキュリー点Tcは、それぞれ、280 K、280 K、330 K である。1300 Åの薄膜は、多結晶体と同じTcを持つが、650 Åの薄膜では、より高いTcを持つことがわかる。

【0026】図6に、SrTiO₃ 基板上に膜厚を400Å,650Å,1000Å,1300Å,3900Å として作製した(La_{0.8} Ba_{0.2})MnO₃ 薄膜の0.8T磁場における磁気抵抗比の温度依存性を示す。 【0027】各薄膜の磁気抵抗比は、400Åは、320Kで33%、650Åは、307Kで43%、1000Åは、298Kで45%、1300Åは、267Kで48%、3900Åは、267Kで47%である。

【0028】図6に示すように、多結晶体(270Kで21%)に比べて、本発明の磁気抵抗材料の磁気抵抗比 は2倍以上に上昇している。これは、薄膜が非常に結晶性の良いものであるので、非常に高品位なスピンの均質性が得られているからであると思われる。

【0029】図7は、($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$) MnO_3 バルクと400Å, 650Å, 1000Åの薄膜における磁気抵抗の外部磁場(G)依存性を示す。650Å, 1000Åの薄膜は、バルクと比べ70グウスから8000ガウスの広い領域に亘り、より高感度な磁気抵抗特性が見られる。

【0030】図8は、膜厚(Å)とMR比(%)(■で示す) およびキュリー温度(K)(●で示す) の関係を

示すグラフである。注目すべきことは、膜厚1000Åの薄膜を成膜した磁気抵抗材料は、室温(298K)において、実に45%(8000ガウス)に達する磁気抵抗比を示す。

【0031】実施例2

実施例1のSrTi O_3 (001) 単結晶基板に代えて、Sr $_{0.8}$ Ba $_{0.2}$ Ti O_3 単結晶基板を用い、膜厚を200Å,600Å,1300Åとした以外は、実施例1と同じ方法で成膜した。図9に、Sr $_{0.8}$ Ba $_{0.2}$ Ti O_3 単結晶基板上に膜厚を200Å,600Å,1300Åとして作製した(La $_{0.8}$ Ba $_{0.2}$)Mn O_3 薄膜の08T磁場における磁気抵抗比の温度依存性を示す。

【0032】実施例1の場合より引っ張り歪み効果によるTcの増大がみられ、磁気抵抗比は、膜厚1300Åの場合、293Kで52%に達した。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、基板上引っ張り歪みを示す概念図である。

【図2】図2は、基板上に成膜した($La_{0.8}$ B $a_{0.2}$) MnO_3 (LBMO)と基板のSrTiO $_3$ (STO) および $Sr_{0.8}$ B $a_{0.2}$ TiO_3 (SBTO) との格子不整合によるキュリー温度の膜厚依存性を示すグラフである。

【図3】図3は、従来の酸化物磁気抵抗材料群と本発明の一例であるSTO基板上に1000Åの厚みに成膜した(La_{0.8} Ba_{0.2})MnO₃ 薄膜の0.8Tの磁場における最大MR温度と磁気抵抗比の関係を比較した図である

【図4】図4は、実施例1により作製した($La_{0.8}$ B $a_{0.2}$) MnO_3 薄膜の反射高速電子線回折パターンを示す図面代用写真である。

【図5】図5は、多結晶バルクおよび実施例1により作製した($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$) MnO_3 薄膜と比較例の外部磁場100ガウスを印加したときの磁化の温度依存性を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例1により作製した(La_{0.8} B a_{0.2})MnO₃ 薄膜および比較例の薄膜の0.8 T磁場における磁気抵抗比の温度依存性を示すグラフである。

【図7】図7は、多結晶バルクおよび実施例1により作製した($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$) MnO_3 薄膜と比較例の薄膜における磁気抵抗比の外部磁場依存性を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例1により作製した($La_{0.8}$ B $a_{0.2}$) MnO_3 薄膜の膜厚と磁気抵抗比およびキュリー温度の関係を示すグラフである。

【図9】図9は、多結晶バルクおよび実施例2により作製した ($La_{0.8}$ $Ba_{0.2}$) MnO_3 薄膜と比較例の外部磁場100ガウスを印加したときの磁化の温度依存性

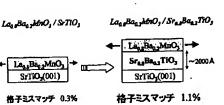




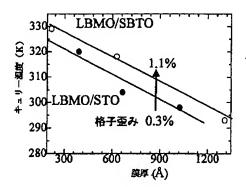
!(5) 001-352113 (P2001-e13

を示すグラフである。

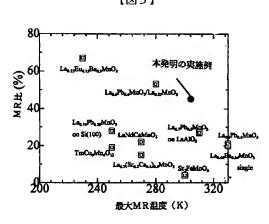
【図1】



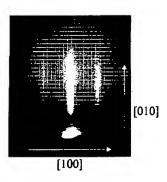
【図2】



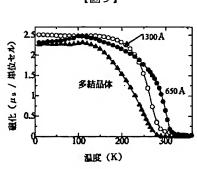
【図3】



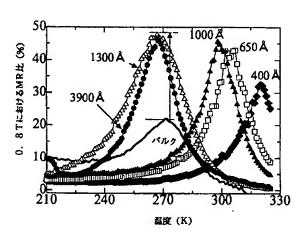
【図4】



【図5】

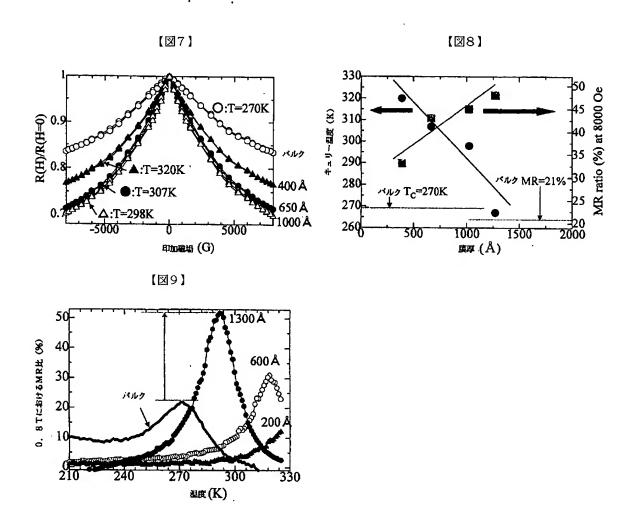


【図6】





!(6) 001-352113 (P2001-113



フロントページの続き

Fターム(参考) 5D034 BA02 BA16 DA07 5E049 AB10 AC00 BA12 BA16 DB04

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:				
☐ BLACK BORDERS				
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES				
☐ FADED TEXT OR DRAWING				
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING				
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES				
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS				
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS				
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT				
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY				

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.